

⑮ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 196 06 011 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 196 06 011.7
㉑ Anmeldetag: 17. 2. 96
㉒ Offenlegungstag: 21. 8. 97

㉓ Int. Cl.⁸:
C 09 D 5/16
C 09 D 183/08
C 09 D 185/00
C 08 J 7/06
// C 04B 41/64, C 03C
17/30, B 05D 7/16,
C 04B 41/84, B 05D
7/02

DE 196 06 011 A 1

㉗ Anmelder:
Hüls AG, 45772 Marl, DE

㉘ Erfinder:
Hill, Frank, Dr., 40822 Mettmann, DE; Schindler, Fritz,
Dr., 45879 Gelsenkirchen, DE

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

㉙ Oberflächen mit Antifouling-Eigenschaften

㉚ Die Erfindung betrifft Gegenstände sowie Werkstoffe mit Antifouling-Eigenschaften der Oberflächen, die durch das Beschichten mit einer Zubereitung erhältlich sind, wobei die Zubereitung organofunktionelle Silane und Fluororganosilane und/oder deren Hydrolysate und/oder deren Kondensationsprodukte enthält. Ferner werden die Verfahren zur Herstellung solcher Gegenstände sowie Werkstoffe und die Verwendung besagter Zubereitungen hierfür offenbart.

Best Available Copy

DE 196 06 011 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 06. 97 702 034/331

9/25

Beschreibung

Die Erfindung betrifft Gegenstände sowie Werkstoffe, deren Oberflächen Antifouling-Eigenschaften besitzen, Verfahren zu deren Herstellung und die Verwendung der Zubereitungen hierfür.

Unter "Fouling" versteht man die Ablagerung lebender Organismen, z. B. Algen, Seepocken und Muscheln, auf Materialoberflächen in wäßriger Umgebung. Zur Verhinderung von Fouling-Prozessen werden dem Wasser ausgesetzte Oberflächen — wie beispielsweise die von Schiffsrümpfen und Wärmetauschern — mit Antifouling-Coatings, z. B. Antifouling-Farben, beschichtet bzw. gestrichen. Große Bedeutung haben in diesem Zusammenhang toxische Zinnverbindungen erhalten, wie z. B. Tributylzinn-haltige Coatings: J. Coatings Technol. 51 (657), 88 (1979).

Neuere Entwicklungen bei den Antifouling-Coatings zielen auf den Einsatz nichttoxischer Produkte, wie z. B. fluorierte Urethane und Silikone: J. Coatings Technol. 59 (755), 113 (1987). Laut Kirk-Othmer, Auflage 4, Vol. 6, S. 757, werden z. Z. Silikon-Coatings gegenüber den Urethan-Coatings bevorzugt.

Nichttoxische Antifouling-Coatings sind aus ökologischen Gründen sehr erwünscht, haben sich aber im Großen und Ganzen bisher nicht durchsetzen können. In einer im Auftrag des Deutschen Umweltbundesamtes durchgeführten Studie "Natürliche Biozide und biozidfremde Mittel zur Bewuchshemmung auf Schiffen im marinen Bereich" wurden neben Produkten, die natürliche Biozide enthalten, fünf Silikon-Coatings unter Praxisbedingungen auf Einsatzfähigkeit als Antifouling-Coating getestet. Ergebnis: Prinzipiell gute Wirksamkeit, jedoch sind "die Beschichtungen aufgrund ihrer Weichheit sehr leicht zu beschädigen" (Forschungsbericht 126 06 004/01 UBA-FB 94—130; Herausgeber: Umweltbundesamt). Nach Aussage dieses Berichts gibt es noch kein biozidfrees Antifouling-Coating, das für den praktischen Einsatz geeignet ist.

Owen und Williams; J. Adhesion Sci. Technol. Vol. 5, No. 4, pp. 307—320 (1991); diskutieren Struktur- und Oberflächeneigenschaften solcher Oberflächen, die mit Fluoralkyl-funktionalisierten Silanen modifiziert werden, u. a. hinsichtlich der Bindung antimikrobieller Substanzen. So sind aus der US 4 866 192 funktionalisierte Silane bekannt, die selbst biozide Wirkung zeigen, insbesondere aufgrund vorliegender quaternärer Ammoniumgruppierungen.

Die DE-OS 41 18 184 offenbart eine Beschichtungszusammensetzung auf der Basis von Polykondensaten von einer oder mehreren hydrolysierbaren Verbindungen mit mindestens einem Element M aus den Hauptgruppen III bis V und den Nebengruppen II bis IV des Periodensystems der Elemente, beispielsweise B, Al, Si, Sn, Ti, Zr, u. a. m., wobei zumindest ein Teil dieser Verbindungen neben hydrolysierbaren Gruppen A, wie beispielsweise Halogene, Alkoxygruppen mit 1 bis 4 C-Atomen, Aryloxygruppen, Acryloxygruppen, Methacryloxygruppen, Alkylcarbonylgruppen, auch nicht hydrolysierbare kohlenstoffhaltige Gruppen B, beispielsweise Alkylgruppen mit 1 bis 4 C-Atomen, Alkenylgruppen mit 2 bis 4 C-Atomen, Alkynylgruppen, Arylgruppen sowie zuvor genannten Gruppen mit Substituenten, wie Halogene, Hydroxy-, Alkoxy-, Epoxi-, Amino-, Aminoalkylgruppen, aufweist und das Gesamt-Molverhältnis von Gruppen A zu Gruppen B in den zugrundeliegenden monomeren Ausgangsverbindungen 10 : 1 bis 1 : 2 beträgt, wobei im wesentlichen 0,1 bis 100 Mol-% der Gruppen B Gruppen B' sind, die durchschnittlich 2 bis 30 Fluoratome aufweisen, die an ein oder mehrere aliphatische Kohlenstoffatome gebunden und die durch mindestens zwei Atome von M getrennt sind.

Die Herstellung einer Beschichtungszusammensetzung gemäß DE-OS 41 18 184 erfolgt in der Art, daß man zunächst alle oder einen Teil der Ausgangsverbindungen, ohne die der Gruppe B', durch Zugabe von Wasser hydrolysiert oder vorkondensiert, dann die Ausgangsverbindung der Gruppe B' zugibt und nach Reaktion derselben mit der bereits vorhandenen vorhydrolysierten Ausgangsverbindung bzw. Vorkondensaten durch Zugabe von weiterem Wasser und gegebenenfalls der restlichen bzw. übrigen Ausgangsverbindungen die Hydrolyse und Kondensation der anwesenden Spezies bis zum Erhalt eines für eine Beschichtung geeigneten Systems weiterführt. Die Zugabe der Ausgangsverbindungen mit Gruppen B', wie oben dargelegt, erfolgt dabei erst, wenn der Wassergehalt des Systems nicht mehr als 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Gesamtsystems ohne gegebenenfalls eingesetzte Lösemittel, beträgt und nicht mehr als 50% der theoretisch möglichen Gruppen M-OH im System vorliegen.

Die DE-OS 41 18 184 lehrt ferner die Verwendung der Beschichtungszusammensetzungen für solche Gegenstände, bei denen eine schmutz-, wasser- sowie ölabweisende Oberfläche erwünscht ist, insbesondere zur Beschichtung von Gläsern.

Der EP-A 0 171 493 sind Lackzusammensetzungen und ein Verfahren zur Herstellung kratzfester Beschichtungen zu entnehmen. Ferner lehrt die DE-PS 38 36 815 die Herstellung kratzfester Materialien.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde, Oberflächen von Gegenständen sowie Werkstoffen in einfacher und wirtschaftlicher Weise mit Antifouling-Eigenschaften auszustatten. Ein weiteres Anliegen der vorliegenden Erfindung war es, daß eine Beschichtung, die auf dem Gegenstand oder Werkstoff verbleibt, frei von Bioziden sein soll.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß entsprechend der Angaben der Patentansprüche gelöst.

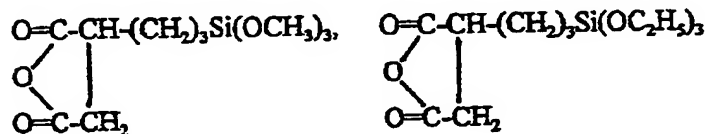
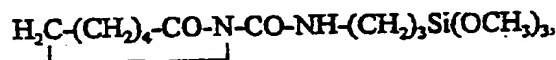
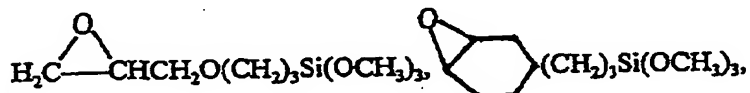
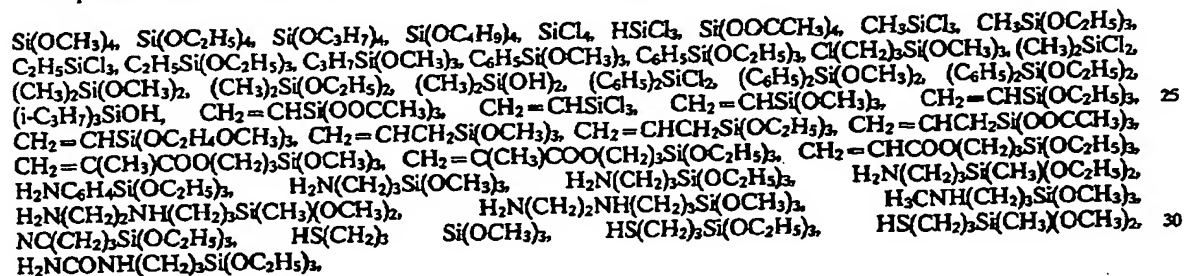
Überraschenderweise wurde gefunden, daß man Gegenstände sowie Werkstoffe durch Beschichten mit einer Zubereitung, die organofunktionelle Silane und Fluororganosilane und/oder deren Hydrolysate und/oder deren Kondensationsprodukte enthält, in einfacher und wirtschaftlicher Weise herstellen und so mit Antifouling-Eigenschaften ausstatten kann. Die hier eingesetzten Silane besitzen vorzugsweise mindestens eine Alkoxygruppe, besonders bevorzugt sind Alkoxygruppen mit 1 bis 4 C-Atomen. Nach dem Aushärten der Zubereitung auf dem Gegenstand oder Werkstoff, sind solche Oberflächen im wesentlichen frei von Bioziden. Ein weiterer Vorteil so beschichteter Gegenstände oder Werkstoffe besteht in der zusätzlichen Kratzfestigkeit, vorzugsweise wenn die Zubereitung für die Beschichtung Alkoxide mit 1 bis 4 C-Atomen des Bors oder des Aluminiums oder des Zinns oder des Zinks oder des Titans oder des Zirkons oder Mischungen daraus und/oder deren Hydrolysate und/oder deren Kondensationsprodukte enthält.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Gegenständen sowie Werkstoffen, deren Oberflächen Antifouling-Eigenschaften besitzen, wobei man die Oberfläche eines Gegenstandes oder eines Werkstoffes mit einer Zubereitung beschichtet, die organofunktionelle Silane und Fluororganosilane und/oder deren Hydrolysate und/oder deren Kondensationsprodukte enthält.

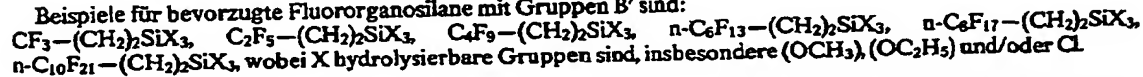
Im allgemeinen können hier solche fluororganosilanhaltigen Zubereitungen, wie sie aus der DE-OS 41 18 184 bekannt sind, für das erfindungsgemäße Verfahren verwendet werden.

In der Regel verfährt man bei der Herstellung der Zubereitungen, die bei den erfindungsgemäßen Verfahren geeigneterweise eingesetzt werden, so, daß man alle oder einen Teil der Ausgangsverbindungen, zunächst ohne die Gruppe B', durch Zugabe von Wasser hydrolysiert oder vorkondensiert. Dann erfolgt geeigneterweise die Zugabe der Ausgangsverbindung der Gruppe B'. Nach Reaktion der zugegebenen Komponenten mit den bereits vorhandenen vorhydrolysierten Ausgangsverbindungen bzw. Vorkondensaten kann durch Zugabe von weiterem Wasser und gegebenenfalls der restlichen bzw. übrigen Ausgangsverbindungen die Hydrolyse und Kondensation der anwesenden Spezies bis zum Erhalt eines für eine Beschichtung geeigneten Systems weitergeführt werden. Hydrolyse und Vorkondensation werden üblicherweise unter Rühren und bei Raumtemperatur durchgeführt, die Umsetzung kann aber auch bei einer höheren Temperatur erfolgen. Die Zugabe der Ausgangsverbindungen mit Gruppen B', erfolgt geeigneterweise erst, wenn der Wassergehalt des Systems nicht mehr als 5 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Gesamtsystems ohne gegebenenfalls eingesetzte Lösemittel, beträgt und nicht mehr als 50% der theoretisch möglichen Gruppen M-OH im System vorliegen, wobei der pH-Wert geeigneterweise zwischen 3 und 9 liegt, vorzugsweise bei einem pH-Wert zwischen 4 und 6,5.

Beispiele für bevorzugte organofunktionelle Silane mit Gruppen B sind:



Beispiele für bevorzugte Fluororganosilane mit Gruppen B' sind:



Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch die Verwendung von Zubereitungen zur Herstellung erfindungsgemäßer Gegenstände oder Werkstoffe, deren Oberflächen Antifouling-Eigenschaften besitzen, wobei man eine Zubereitung einsetzt, die organofunktionelle Silane und Fluororganosilane und/oder deren Hydrolysate und/oder deren Kondensationsprodukte enthält.

Die Zubereitungen für die Herstellung erfindungsgemäßer Gegenstände oder Werkstoffe können ferner Alkoxide mit 1 bis 4 C-Atomen des Bors oder des Aluminiums oder des Zinns oder des Titans oder des Zirkons oder des Zinks oder Mischung daraus enthalten.

Vorzugsweise solche Zubereitungen, die organofunktionelle Silane und Fluororganosilane und/oder deren Hydrolysate und/oder deren Kondensationsprodukte in Verbindung mit Alkoxiden des Titans und/oder Zirkons und/oder deren Hydrolysate und/oder entsprechende Kondensationsprodukte enthalten, wobei die hier eingesetzten Silane bevorzugt mindestens eine Alkoxygruppe besitzen, werden für die Erzeugung von Oberflächen mit Antifouling-Eigenschaften verwendet.

Die besagten Zubereitungen können aber auch noch andere Bestandteile enthalten, so z. B. Lösemittel — wie Alkohole mit 1 bis 4 C-Atomen, Ether, aromatische Kohlenwasserstoffe, Ketone, Ester —; Carbonsäuren, beispielsweise Acrylsäure, Methacrylsäure; ungesättigte organische Verbindungen, wie Styrol, Nitrile; Netzhilfs-

mittel; Filmbildner; Füllstoffe; Färbemittel; Oxidationsinhibitoren; UV-Absorber; Katalysatoren für eine photochemisch und/oder thermisch initiierte Härtung und andere Stoffe, wie sie für Lacke bekannt sind.

Das Beschichten von Gegenständen sowie Werkstoffen mit einer Zubereitung beinhaltet bei der vorliegenden Erfindung in der Regel das Aufbringen der Zubereitung auf den Gegenstand oder Werkstoff und die Härtung der aufgetragenen Zubereitung. Unter einer aufgetragenen und ausgehärteten Zubereitung ist hier auch die fertige Beschichtung, auch Coating genannt, zu verstehen.

Das Aufbringen der Zubereitung auf einen zu beschichtenden Gegenstand oder Werkstoff erfolgt in der Regel durch Tauchen, Spritzen, Streichen oder einer anderen diesbezüglich bekannten Arbeitsweise. Üblicherweise erfolgt vor der Härtung der auf einen Gegenstand oder Werkstoff aufgetragenen Zubereitung eine Trocknungsphase, geeigneterweise bei Raumtemperatur. Die Härtung der Zubereitung kann durch eine thermisch und/oder photochemisch initiierte Polymerisation erfolgen, beispielsweise durch Bestrahlung der getrockneten Beschichtungszusammensetzung mit einer IR- oder UV-Lampe oder anderen Licht- bzw. Wärmequellen. Bei der vorliegenden Erfindung liegt die Schichtdicke eines Coatings üblicherweise im Bereich von 0,001 bis 1 mm, bevorzugt werden Schichten von 0,01 bis 0,1 mm.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind ferner Gegenstände oder Werkstoffe, deren Oberflächen Anti-fouling-Eigenschaften besitzen, die durch Beschichten mit einer Zubereitung erhältlich sind, wobei diese organofunktionelle Silane und Fluororganosilane und/oder deren Hydrolysate und/oder deren Kondensationsprodukte enthält. Vorzugsweise besitzen die hier eingesetzten Silane mindestens eine Alkoxygruppe, besonders bevorzugt sind Alkoxygruppen mit 1 bis 4 C-Atomen.

Insbesondere handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Gegenständen um solche, die mit Trink-, Regen-, Fluß-, See- oder Meerwasser in Kontakt kommen, vorzugsweise z. B. Schiffsrümpfe, Außenteile von Schiffen, Bohrtürme, Rohrleitungen, Wärmetauscher, Einrichtungen von Kühltürmen.

Ein weiteres Beispiel für erfindungsgemäße Gegenstände sind Geräte für die Bereitung von z. B. Trink- oder Brauchwasser, oder auch Wasser für Bewässerungszwecke. Von besonderem Interesse sind beispielsweise auch transparente Gehäuse für Filtrationseinrichtungen. Ein ganz besonderer Vorteil besteht darin, daß die erfindungsgemäße Beschichtung auch transparent ausgeführt werden kann.

Bei der vorliegenden Erfindung kann es sich um folgende Werkstoffe handeln: Beton; Metalle, wie z. B. Aluminium, Legierungen, Stähle; Keramiken, wie z. B. Hydroxylapatit; Gläser, wie z. B. Borsilikatglas; Kunststoffe, wie z. B. Polyamide und/oder Naturstoffe, wie z. B. Holz. Die Aufzählung schließt ebenfalls Verbundwerkstoffe, z. B. faserverstärkte Kunststoffe, ein. Die genannten Werkstoffe können für den Einsatz im erfindungsgemäßen Verfahren bei Bedarf in geeigneter Weise vorbehandelt werden, wie z. B. durch Grundierung sowie andere bekannte Verfahren zur Oberflächenbehandlung.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung erfindungsgemäßer Gegenstände, indem man erfindungsgemäße Werkstoffe zur Fertigung der Gegenstände einsetzt.

Besonders überraschend bei der vorliegenden Erfindung ist auch, daß die Oberflächen der erfindungsgemäßen Gegenstände oder Werkstoffe in hervorragender Weise Antifouling-Eigenschaften besitzen, obwohl die Coatings der erfindungsgemäßen Gegenstände oder Werkstoffe vorzugsweise eine Oberflächenspannung von 10 bis kleiner 20 mN/m besitzen und damit bereits außerhalb des Bereiches von 20 bis 30 mN/m — mit einem Optimum bei 25 mN/m — liegen, der gemäß R. E. Baier der günstigste Bereich zur Vermeidung von biologischen Adhäsionsvorgängen ist; Journal of Colloid and Interface Science 70 (2), 346—354 (1979); Chemtech. 16 (3), 178—185 (1986); Canadian Journal of Chemical Engineering 66, 55—62 (1988).

Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele näher erläutert:

Beispiele

Beispiel 1

Eine Aluminiumfolie (Al-Folie) mit einer Dicke von 0,3 mm wurde gemäß Beispiel 1 von DE-OS 41 18 418 gecoatet (Einsatz von 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorooctyltriethoxysilan als Fluororganosilan). Die Bestimmung der Oberflächenspannung der gecoateten Aluminiumfolie erfolgte nach S. Wu, J. Polymer. Sci.: Part C, No. 34, pp. 19—30 (1971), über die Messung der Randwinkel mit VE-Wasser und Dijodmethan.

Probe	Randwinkel		Oberflächenspannung		
	H ₂ O [grd]	CH ₂ I ₂ [grd]	Gamma-D [mN/m]	Gamma-P [mN/m]	Summe [mN/m]
gecoatete Al-Folie aus Beispiel 1	101	78	17.06	2.03	19.09

Beispiel 2

Die erfindungsgemäß gecoatete Al-Folie aus Beispiel 1, eine PVC-Platte und eine Polystyrol-Platte wurden 6 Tage bei 20°C in einem von Flußwasser durchströmten Gefäß inkubiert. Danach wurde die beschichtete Al-Folie und die unbeschichteten Kunststoffplatten an der Luft getrocknet und mit Gold besputtert. Die fertigen Präparate wurden im Rasterelektronenmikroskop betrachtet und mit einem Scanner dokumentiert.

Fig. 1 zeigt die Oberfläche der erfindungsgemäß beschichteten Al-Folie nach 6 Tagen in Flußwasser: Ablagerungen, insbesondere zelluläre Ablagerungen, sind kaum zu erkennen. — Dagegen zeigen die Oberflächen der unbeschichteten PVC-Platte (siehe Fig. 2) und der unbeschichteten Polystyrol-Platte (siehe Fig. 3) nach vergleichbarer Behandlungsweise mit Flußwasser deutliche Ablagerungen unter Einschluß zellulärer Strukturen.

Legende zu Fig. 1

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche einer erfindungsgemäß beschichteten Aluminiumfolie nach 6 Tagen in Flußwasser

Legende zu Fig. 2

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche einer PVC-Platte nach 6 Tagen in Flußwasser

Legende zu Fig. 3

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche einer Polystyrol-Platte nach 6 Tagen in Flußwasser

Patentansprüche

1. Gegenstände, deren Oberflächen Antifouling-Eigenschaften besitzen, erhältlich durch Beschichten der Gegenstände mit einer Zubereitung, die organofunktionelle Silane und Fluororganosilane und/oder deren Hydrolysate und/oder deren Kondensationsprodukte enthält.
2. Gegenstände nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Gegenstände mit Trink-, Regen-, Fluß-, See- oder Meerwasser in Kontakt kommen.
3. Gegenstände nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Gegenstände Schiffsrümpfe, Außenteile von Schiffen, Bohrtürme, Rohrleitungen, Wärmetauscher, Einrichtungen von Kühltürmen sind.
4. Gegenstände nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Fluororganosilane der Formel $\text{CF}_3-(\text{CH}_2)_2\text{SiX}_3$, $\text{C}_2\text{F}_5-(\text{CH}_2)_2\text{SiX}_3$, $\text{C}_4\text{F}_9-(\text{CH}_2)_2\text{SiX}_3$, $n\text{-C}_6\text{F}_{13}-(\text{CH}_2)_2\text{SiX}_3$, $n\text{-C}_8\text{F}_{17}-(\text{CH}_2)_2\text{SiX}_3$ oder $n\text{-C}_{10}\text{F}_{21}-(\text{CH}_2)_2\text{SiX}_3$ entsprechen und X eine hydrolysierbare Gruppe aus der Reihe $-\text{OCH}_3$, $-\text{OC}_2\text{H}_5$, $-\text{Cl}$ darstellt.
5. Gegenstände nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Zubereitung Alkoxide mit 1 bis 4 C-Atomen des Bors oder des Aluminiums oder des Zinns oder des Zinks oder des Titans oder des Zirkons oder Mischungen daraus und/oder deren Hydrolysate und/oder deren Kondensationsprodukte enthält.
6. Gegenstände nach mindestens einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß deren Coating eine Oberflächenspannung von 10 bis kleiner 20 mN/m aufweist.
7. Werkstoffe, deren Oberflächen Antifouling-Eigenschaften besitzen, erhältlich durch Beschichten der Werkstoffe mit einer Zubereitung, die organofunktionelle Silane und Fluororganosilane und/oder deren Hydrolysate und/oder deren Kondensationsprodukte enthält.
8. Werkstoffe nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Werkstoffe Beton, Gläser, Metalle, Keramiken, Kunststoffe und/oder Naturstoffe sind.
9. Werkstoffe nach einem der Ansprüche 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Fluororganosilane der Formel $\text{CF}_3-(\text{CH}_2)_2\text{SiX}_3$, $\text{C}_2\text{F}_5-(\text{CH}_2)_2\text{SiX}_3$, $\text{C}_4\text{F}_9-(\text{CH}_2)_2\text{SiX}_3$, $n\text{-C}_6\text{F}_{13}-(\text{CH}_2)_2\text{SiX}_3$, $n\text{-C}_8\text{F}_{17}-(\text{CH}_2)_2\text{SiX}_3$ oder $n\text{-C}_{10}\text{F}_{21}-(\text{CH}_2)_2\text{SiX}_3$ entsprechen und X eine hydrolysierbare Gruppe aus der Reihe $-\text{OCH}_3$, $-\text{OC}_2\text{H}_5$, $-\text{Cl}$ darstellt.
10. Werkstoffe nach mindestens einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Zubereitung Alkoxide mit 1 bis 4 C-Atomen des Bors oder des Aluminiums oder des Zinns oder des Zinks oder des Titans oder des Zirkons oder Mischungen daraus und/oder deren Hydrolysate und/oder deren Kondensationsprodukte enthält.
11. Werkstoffe nach mindestens einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß deren Coating eine Oberflächenspannung von 10 bis kleiner 20 mN/m aufweist.
12. Verfahren zur Herstellung von Gegenständen, deren Oberflächen Antifouling-Eigenschaften besitzen, nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberfläche eines Gegenstandes mit einer Zubereitung beschichtet, die organofunktionelle Silane und Fluororganosilane und/oder deren Hydrolysate und/oder deren Kondensationsprodukte enthält.
13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberfläche eines Gegenstandes mit einer Zubereitung beschichtet, die Alkoxide des Titans und/oder Zirkons und organofunktionelle Silane und Fluororganosilane und/oder deren Hydrolysate und/oder deren Kondensationsprodukte enthält.
14. Verfahren zur Herstellung von Werkstoffen, deren Oberflächen Antifouling-Eigenschaften besitzen,

nach den Ansprüchen 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberfläche eines Werkstoffes mit einer Zubereitung beschichtet, die organofunktionelle Silane und Fluororganosilane und/oder deren Hydrolysate und/oder deren Kondensationsprodukte enthält.

5 15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß man die Oberfläche eines Werkstoffes mit einer Zubereitung beschichtet, die Alkoxide des Titans und/oder Zirkons und organofunktionelle Silane und Fluororganosilane und/oder deren Hydrolysate und/oder deren Kondensationsprodukte enthält.

16. Verfahren zur Herstellung von Gegenständen nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die Werkstoffe nach den Ansprüchen 7 bis 11 zur Fertigung der Gegenstände einsetzt.

10 17. Verwendung von Zubereitungen zur Herstellung von Gegenständen, deren Oberflächen Antifouling-Eigenschaften besitzen, nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Zubereitung einsetzt, die organofunktionelle Silane und Fluororganosilane und/oder deren Hydrolysate und/oder deren Kondensationsprodukte enthält.

15 18. Verwendung von Zubereitungen zur Herstellung von Werkstoffen, deren Oberflächen Antifouling-Eigenschaften besitzen, nach den Ansprüchen 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man eine Zubereitung einsetzt, die organofunktionelle Silane und Fluororganosilane und/oder deren Hydrolysate und/oder deren Kondensationsprodukte enthält.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

20

25

30

35

40

45

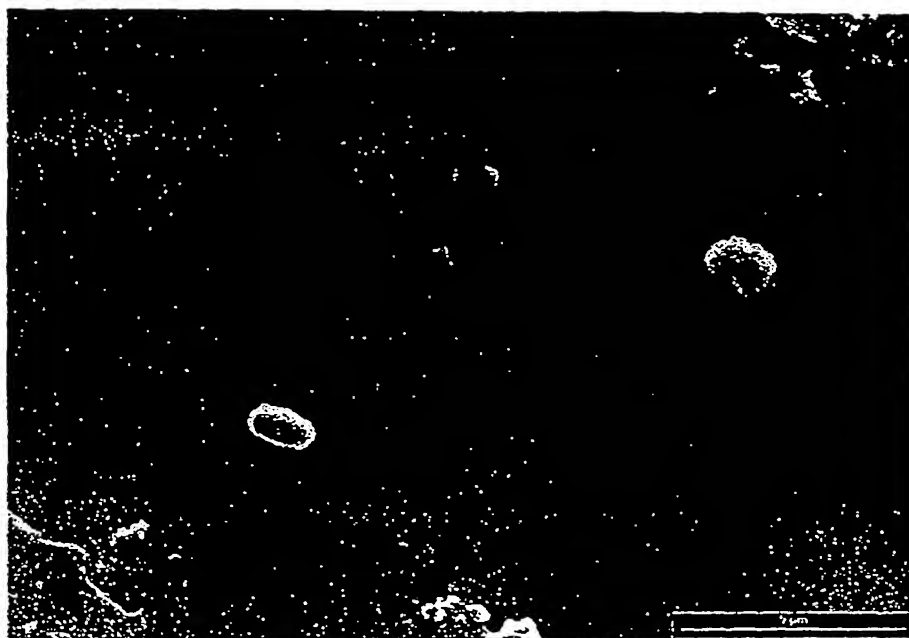
50

55

60

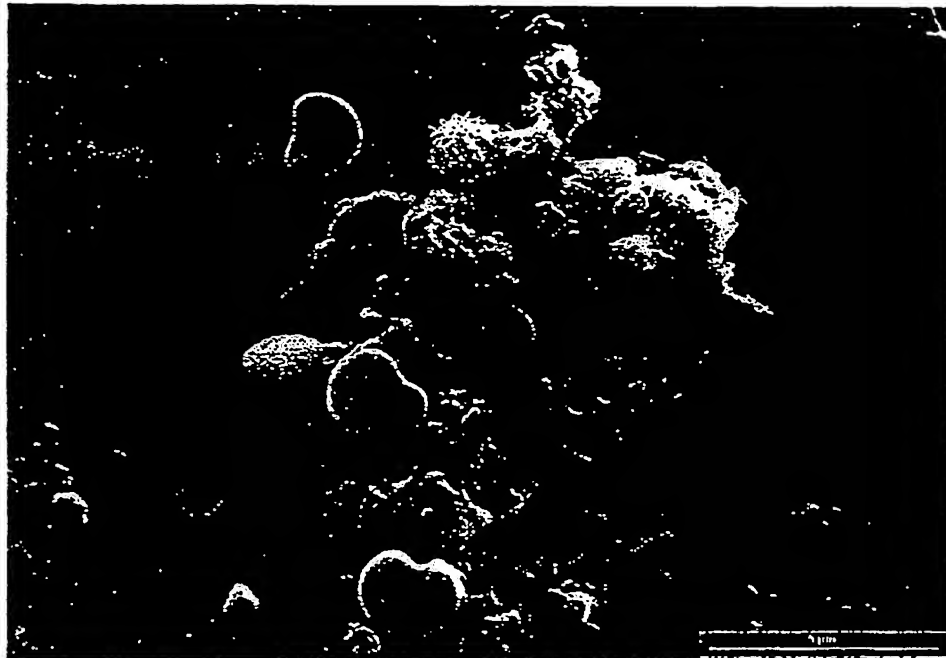
65

- Leerseite -



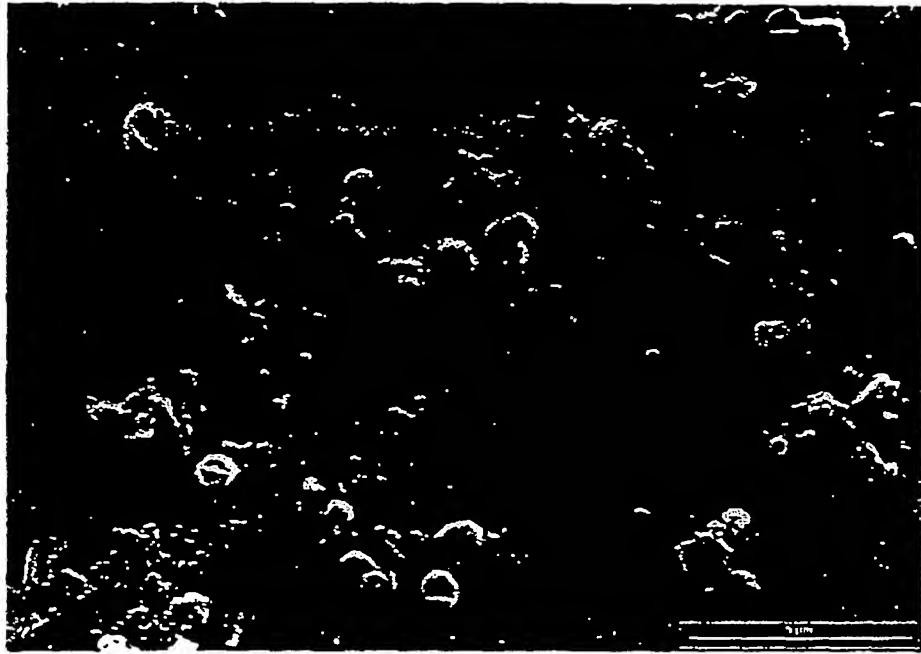
5000 : 1

Fig. 1



5000 : 1

Fig. 2



5000 : 1

Fig. 3

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox